

(12) **Wirtschaftspatent**Korrigiert gemäß § 23 Absatz 2 Anordnung
über die Verfahren vor dem Patentamt(19) **DD** (11) **201 478 C2**4(51) **C 09 K 7/02**
~~E 21 B 21/14~~**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

(21) WP C 09 K / 232 711 1

(22) 21.08.81

(44) 01.04.87

(44) 20.07.83

(71) siehe (72)

(72) Heyne, Bruno, Dr. Dipl.-Phys., 3304 Gommern, Albert-Schweitzer-Straße 11; Klipp, Willi, Dipl.-Chem.; Metze, Jürgen, Dipl.-Chem.; Scheibe, Peter; Arnold, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Schicht, Georg, Dr. Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Friedrich, Harald, Dr. Dipl.-Chem.; Steinert, Volker, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Stabilisierung von Tiefbohrspülungen**

(57) Das Anwendungsgebiet sind Bohrspülungen zum Durchteufen tiefliegender toniger und salzhaltiger Formationen. Die bisherigen Verfahren konnten ein Ansteigen der Filtrationswerte bzw. eine Verschlechterung der Viskositätsparameter von Tiefbohrspülungen nicht ausreichend verhindern. Das vorgeschlagene Verfahren beruht auf der Anwendung von partiell veresterten Maleinsäureanhydrid-Copolymeren von Olefinen und Vinylverbindungen, die hervorragende Eigenschaften zur Suspensionsstabilisierung und Filtrationsregelung von Tiefbohrspülungen aufweisen. Diese Eigenschaften verlieren diese Verbindungen auch nicht unter den hohen Temperatur- und Druckbedingungen und hoher Salzkonzentration.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Stabilisierung von Tiefbohrspülungen **gekennzeichnet dadurch**, daß der Bohrspülung ein polymerer Suspensionsstabilisator oder ein Gemisch dieser in Mengen von 1 bis 5% zugesetzt wird, wobei der Suspensionsstabilisator aus einem Bernsteinsäureanhydridgruppierungen enthaltenden Copolymeren besteht, dessen Anhydridgruppen teilweise oder völlig mit Alkoholen oder mit Alkoholen und Aminen umgesetzt wurden, wobei das Polymer in der Alkali- oder Ammoniumsalz- bzw. der Säureform als wäßrige Lösung oder Feststoff der Tiefbohrspülung zugesetzt wird und diese Zusätze bis 523K bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen angewendet werden können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß Copolymere mit Olefinen mit C-Zahlen von 2-8 sowie mit Styren, Vinylacetat und Alkylvinyläthenen mit verzweigtem bzw. unverzweigtem Alkylrest mit C-Zahlen von 1-8 zum Einsatz gelangen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Veresterungsgrad, bezogen auf die Gesamtmenge der aus der MSA resultierenden Carboxylgruppen 0,1-0,75, vorzugsweise 0,3-0,5 beträgt und Alkohole mit einer C-Zahl von 1-18, vorzugsweise 2-4 verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die verwendeten Polymeren zusätzlich zur Veresterung mit mindestens einem Alkohol durch Amidierung mit Ammoniak, aromatischen oder aliphatischen Aminen modifiziert sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das Anwendungsgebiet betrifft Bohrspülungen, die zum Durchteufen tiefliegender toniger und salzhaltiger Formationen geeignet sind. Sie bezieht sich auf die Anwendung in Bohrspülungen, insbesondere für wasserbasierte Tiefbohrspülungen zur Stabilisierung der Tonsuspension und zur Regulierung der Filtration bei vorherrschend hohen Sohlfentemperaturen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Beim Abteufen tiefer Bohrungen mit anstehenden Salzhorizonten und hohen Gebirgstemperaturen werden an die Bohrspülung hohe Anforderungen gestellt. Wäßrige Tonsuspensionen, die für flache Bohrungen bzw. in den oberen Bereichen tiefer Bohrungen zum Einsatz kommen, genügen den Anforderungen in größeren Teufen nicht mehr. Infolge thermischen und Salzeinfluß kommt es zur Flockung des Tons und zur negativen Veränderung der Spülungseigenschaften.

Für die Durchführung von Tiefbohrungen werden häufig wasserbasierte Rezepturen angewandt, in denen die Tonsuspension durch Zusatz von Schutzkolloiden stabilisiert wird. Zur Anwendung gelangen Stärke und hauptsächlich Celluloseäther wie Carboxymethylcellulose. Diese Produkte sind auf Grund ihrer thermischen Instabilität nur bis zu bestimmten Teufen einsetzbar.

Begrenzt wurden bisher Polymere auf der Basis von Acrylsäure und deren Derivate eingeführt, jedoch ist ihre Anwendung infolge der großen Empfindlichkeit gegenüber Härtebildnern des Wassers begrenzt. Die Applikation dieser Polymere kann bis zu Temperaturen von 200°C erfolgen, jedoch fallen schon geringe Mengen von Ca-Ionen das Polyacrylat aus. Polyacrylamide werden bei hohen Temperaturen und pH-Werten zu Polyacrylsäure hydrolysiert.

Die in der DE-PS 1214267 vorgeschlagenen reinen kationenaktiven Schutzkolloide, wie z. B. Poly-N-vinylcarbonsäureamide, haben bisher keine praktische Bedeutung erlangt, da ihre Anwendung eine Umladung des Suspensionsteilchen zur Folge hat. Es kommt während des Bohrvorganges zur Tonflockung und zur Ausfällung des Beschwerungsmittels.

Aus der DE-PS 1267086 ist bekannt, Mischpolymerisate aus Polyacrylnitril und Vinylsulfonsäure zu verwenden. Der Einsatz dieser Stoffe hat sich in der Praxis nicht durchgesetzt, da diese Mischpolymerisate neben der guten Filtrationskontrolle die Tixotropie der Bohrspülung erniedrigen und somit deren Tragfähigkeit an Feststoffen nachteilig beeinflussen.

Entsprechend der DE-PS 2444108 treten diese Nachteile nicht auf, wenn Vinylsulfonsäuren, Acrylsäureamide und N-Vinyl-N-Alkylcarbonamide als Mischpolymerisat Verwendung finden. Dieses Additiv ist temperaturbeständig bis über 200°C und relativ inert gegenüber allen in Bohrspülungen vorkommenden Ionen. Nicht effektiv und nachteilig erweist sich der Einsatz des Additivs in elektrolytfreien bzw. -armen Bohrspülungen, da die Hydratisierung erbohrter Tone stimuliert wird, was ein nachteiliges Ansteigen der Viskositätsparameter der Spülung zur Folge hat.

In der US-PS 2.911.366 werden modifizierte Olefin/Maleinsäureanhydrid (MSA)-Copolymere in der Säureamidform als Schutzkolloide für Tonsuspensionen vorgeschlagen, deren besondere Wirksamkeit in der Ammoniumsalzform auftritt. Es werden Copolymere mit Äthen, Propen und Isobuten beschrieben und insgesamt Olefine mit C-Zahlen von 2-8 geschützt, wobei als Bedingung an diese Produkte spezifische Lösungsviskositäten für 1%ige Lösungen in Dimethylformamid von 0,7-2,5 gefordert werden. Olefin/MSA-Copolymere mit derartigen Viskositätswerten sind, mit Ausnahmen von Isobuten/MSA-Copolymeren, nur schwierig herzustellen. Die nach diesem Patent beschriebenen Produkte weisen zusätzlich eine starke Empfindlichkeit gegenüber Ca- und Mg-Ionen auf, die beim Durchteufen von Anhydridschichten und Salzhorizonten in die Spülung gelangen. Bei guter filtrationsregulierender Wirkung führen diese Produkte jedoch zu einer nachteiligen Beeinflussung der Spülungsparameter, insbesondere durch die Bildung sehr stabiler Schäume im salinaren Milieu. Dadurch tritt ein Dichteabfall in der Spülung auf und es kommt zu Störungen im gesamten Bohrprozeß.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, einen Zusatz für Tiefbohrspülungen zu finden, durch den die Filtration der Spülung gesenkt wird und somit die Tonsuspension stabilisiert wird. Diese filtrationskontrollierende Wirkung soll auch im stark elektrolythaltigen Milieu und bei extremen Temperaturen erreicht werden und somit der Spülung in allen Parametern eine ausreichende Stabilität verleihen. Dieser Zusatz soll keine negativen Beeinflussungen auf die übrigen Spülungschemikalien ausüben.

Wesen der Erfindung

Es wurde gefunden, daß die dargelegte Zielstellung erreicht wird, wenn als Suspensionsstabilisatoren MSA-Copolymere von Olefinen und Vinylverbindungen eingesetzt werden, die partiell verestert wurden, wobei der Veresterungsgrad der Carboxylgruppen zwischen 0,10 und 0,75 variiert werden kann. Diese Copolymerisate können sowohl als Alkali- als auch in Form der Ammoniumsalze über wäßrige Lösungen bzw. als Feststoff der wasserbasischen Tiefbohrspülung zugesetzt werden. Als geeignete Alkohole für die Herstellung der Suspensionsstabilisatoren erwiesen sich Verbindungen mit C-Zahlen von 1–18. Gemischtveresterte MSA-Copolymere sowie Produkte, die durch Teilamidierung mit aliphatischen bzw. aromatischen Aminen sowie Ammoniak und partielle Veresterung erhalten werden, bringen ebenfalls die gewünschte Wirkung bei Konzentrationen zwischen 1 und 5% bezogen auf die Bohrspülung.

Ausführungsbeispiele

Die Temperaturbeständigkeit der Tonspülung wird nach dem Filtrationswert, gemessen bei 0,7 MPa über 30 Minuten, beurteilt. Die abgegebene Filtratmenge ist bei hoher Thermostabilität der Bohrspülung gering.

Für die in den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 aufgeführten MSA-Copolymere werden folgende Produkte ausgewählt:

- MSA-Copolymer I Propylen/MSA-Copolymerisat; verestert mit Propanol; Veresterungsgrad 0,5
 MSA-Copolymer II Propylen/MSA-Copolymerisat; 30% der MSA-Gruppen werden mit Propanol verestert, der Rest wurde mit n-Butylamin amidisiert
 MSA-Copolymer III Gemisch aus einem mit n-Butanol veresterten Äthylen/MSA-Copolymerisat und einem mit n-Propanol veresterten Propylen/MSA-Copolymeren; Veresterungsgrad 0,25

Beispiel 1

Süßwassertonspülung mit einem Gehalt an 6,0 Gew.-%ten Bentonit und 2,0 Gew.-%ten Schutzkolloid nach 8 h thermischer Belastung bei 220°C

Schutzkolloid	Filtration in ml
MSA-Copolymer I	15
MSA-Copolymer II	16
MSA-Copolymer III	18
Carboxymethylcellulose	110
Polymethacrylsäure/Acrylamid	48
Polyalkylammoniumchlorid	27

Beispiel 2

Tonspülung mit einem Gehalt an 6,0 Gew.-%ten Bentonit, 30 Gew.-% Natriumchlorid und 2,0 Gew.-%ten Schutzkolloid nach 8 h thermischer Belastung bei 220°C

Schutzkolloid	Filtration in ml
MSA-Copolymer I	12
MSA-Copolymer II	20
MSA-Copolymer III	29
Carboxymethylcellulose	unkontrolliert
Polymethacrylsäure/Acrylamid	74
Polyalkylammoniumchlorid	110

Beispiel 3

Tonspülung, enthaltend 6,0 Gew.-% Bentonit, 1,0 Gew.-% Calciumchlorid und 2,0 Gew.-% Schutzkolloid nach 8 h thermischer Belastung bei 200°C

Schutzkolloid	Filtration in ml
MSA-Copolymer I	11
MSA-Copolymer II	11
MSA-Copolymer III	14
Polymethacrylsäure/Acrylamid	95
Carboxymethylcellulose	unkontrolliert
Polyalkylammoniumchlorid	35